

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-104402

(43)Date of publication of application : 24.04.1998

(51)Int.Cl.

G02B 1/10
B32B 7/02
C08G 77/18
G02B 1/11
G02F 1/1335
G09F 9/00
H01J 29/88

(21)Application number : 08-258727

(22)Date of filing : 30.09.1996

(71)Applicant : HITACHI LTD

(72)Inventor : OISHI TOMOJI
KAMOTO DAIGORO
ISHIKAWA TAKAO
TAKAHASHI KEN
UCHIYAMA NORIKAZU
NISHIZAWA SHOKO
TOJO TOSHIO

(54) ANTIREFLECTING ANTISTATIC FILM AND DISPLAY DEVICE USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To decrease residual stress in an upper lower refractive index layer and to obtain an antireflecting antistatic film having high strength by specifying the concn. of alkyl groups in the low refractive index layer.

SOLUTION: This antireflecting antistatic film consists of a transparent antistatic layer containing conductive ultrafine particles and a low refractive index layer on the antistatic layer. This low refractive index layer is produced from a silica sol soln. containing silicon alkoxide expressed by $R_3-Si-C_nH_{2n+1}$ having lower alkyl groups bonded to the Si skeleton and has lower refractive index than that of the antistatic layer. The concn. of alkyl groups in the low refractive index layer is 7 to 30wt.%. In formula, R is an alkoxy group and n is an integer 1 to 4. The silicon alkoxide of the formula as the material of the low refractive index layer has a silica skeleton and alkyl groups such as methyl groups and ethyl groups directly bonded to Si. As for the alkoxy group expressed by R, ethoxy groups are preferable. In this case, the residual stress in the low refractive index layer of the antireflecting antistatic film is $\leq 5 \text{ dyn/cm}^2$.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A formula which is a reflective antistatic film formed in a display panel face of a display, and a low-grade alkyl group linked directly on a transparent antistatic layer at Si skeleton including ultrafine particle powder of conductivity [film / this / reflective antistatic] [1]

[Formula 1]

$H_{2n} \text{ of } R_3\text{-Si-C}_{n+1} \text{ --- [1]}$

(it being formed from the silica sol solution containing the silicon alkoxide R is shown by the alkoxy group among a formula and n is indicated to be by integer) of 1-4, and, The reflective antistatic film which the low refractive index layer of the low refractive index is laminated rather than said antistatic layer, and is characterized by the concentration of the alkyl group in said low refractive index layer being 7 to 30 % of the weight.

[Claim 2]The reflective antistatic film according to claim 1 whose conductive ultrafine particle powder of said high refractive index layer is In_2O_3 , SnO_2 , or ZnO .

[Claim 3]The reflective antistatic film according to claim 1 whose remaining stress of a film in a low refractive index layer of said reflective antistatic film is below 5 dyn/cm^2 .

[Claim 4]The reflective antistatic film according to claim 1 whose surface roughness of said reflective antistatic film is below $R_a=250\text{\AA}$.

[Claim 5]A formula which a low-grade alkyl group linked with a display panel face of said display directly on a transparent antistatic layer at Si skeleton in a display which displays by modulating emitted light or catoptric light including conductive ultrafine particle powder [1]

[Formula 2]

$H_{2n} \text{ of } R_3\text{-Si-C}_{n+1} \text{ --- [1]}$

(it being formed from the silica sol solution containing the silicon alkoxide R is shown by the alkoxy group among a formula and n is indicated to be by integer) of 1-4, and, A display, wherein the low refractive index layer of the low refractive index is laminated rather than said antistatic layer and the concentration of the alkyl group in said low refractive index layer provides the reflective antistatic film which is 7 to 30 % of the weight.

[Claim 6]The display according to claim 5 whose conductive ultrafine particle powder of said high refractive index layer is In_2O_3 , SnO_2 , or ZnO .

[Claim 7]The display according to claim 5 whose remaining stress of a film in a low refractive index layer of said reflective antistatic film is below 5 dyn/cm^2 .

[Claim 8]The display according to claim 5 whose surface roughness of said reflective antistatic film is below $R_a=250\text{\AA}$.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]It is related with the display using the reflective antistatic film and it which are formed in the face plate surface of displays, such as a cathode-ray tube (CRT) and a liquid crystal display (LCD).

[0002]

[Description of the Prior Art]On those faceplate sides, a reflective antistatic film has come to be formed with highly-efficient-izing of displays, such as CRT and LCD.

[0003]As a formation method of these reflective antistatic films, although there are also techniques, such as a sputtering technique and a vacuum deposition method, the applying method which uses solutions, such as a sol gel process, from a viewpoint of the present cost is in use (JP,6-234552,A).

[0004]The solution which distributed ultrafine particles which have conductivity, such as SnO_2 and In_2O_3 , is applied, and after membrane formation, this forms silica membrane on it, considers it as a cascade screen, ranks second, it is heat-treated and hardens a film. As for this film, since a high refractive index and a lower layer serve as a cascade screen of a low refractive index, the upper layer can reduce catoptric light using the cross protection of light.

[0005]A lower layer low refractive index layer has an effect of the prevention from electrification in order to include the conductive ultrafine particle. For this reason, it has two effects, acid resisting and the prevention from electrification.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]An acid-resisting function and an antistatic function reveal the above-mentioned cascade screen produced by the sol gel process with the silica membrane formed in the upper layer, and a lower layer conductive film.

[0007]As a mechanism which this reflective antistatic function reveals, The silica sol solution by which the spin coat was carried out to the upper layer sinks in into a lower layer ultrafine particle layer, A conducting path is formed by adhesion of ultrafine particles in a membranous hardening process, an antistatic function is revealed, the adhesion of an ultrafine particle layer to CRT glass is raised, rather than a lower layer, in the silica layer of a low refractive index, the cross protection of light arises conjointly with the lower layer of a high refractive index, and an acid-resisting function is revealed.

[0008]however, this — silica — since the contraction hardening action of sol is used, there are the following problems.

[0009]It is that remaining stress occurs in a film by the cure shrinkage of the upper silica membrane, and membranous intensity falls. It is that shape of the minute unevenness is carried out to the surface of the upper silica layer reflecting the shape of a lower layer ultrafine particle layer at the time of cure shrinkage. That is, the surface smoothness of an ultrafine particle layer in which a lower layer ultrafine particle is formed since particle diameter has tens to hundreds of Å distribution becomes uneven. Since the uneven shape of this lower layer was reflected in the silica layer formed in the upper layer and minute unevenness arose on the surface, it did not become what has the uniform performance as an antireflection film. Film strength was also weak because of remaining stress.

[0010]The purpose of this invention was made in order to solve the above-mentioned technical problem, its film strength is high, and there is in providing the reflective antistatic film which was excellent in reflective antistatic performances.

[0011]Other purposes of this invention are to provide the display which provided the above-mentioned reflective antistatic film.

[0012]

[Means for Solving the Problem]The gist of this invention which attains said purpose is as follows.

[0013](1) A formula which is a reflective antistatic film formed in a display panel face of a display, and a low-grade alkyl group linked directly on a transparent antistatic layer at Si skeleton including ultrafine particle powder of conductivity [film / this / reflective antistatic] [1]

[0014]

[Formula 3]

$\text{H}_{2n} \text{ of } \text{R}_3\text{-Si-C}_{n+1} \text{ — [1]}$

(it being formed from the silica sol solution containing the silicon alkoxide R is shown by the alkoxy group among a formula and n is indicated to be by integer) of 1-4, and, The reflective antistatic film which the low refractive index layer of the low refractive index is laminated rather than said antistatic layer, and is characterized by the concentration of the alkyl group in said low refractive index layer being 7 to 30 % of the weight.

[0015](2) Said formula which the low-grade alkyl group linked with the display panel face of said display directly on the transparent antistatic layer at Si skeleton in the display which displays by modulating emitted light or catoptric light including conductive ultrafine particle powder A display, wherein it is formed from the silica sol solution containing the silicon alkoxide shown by [1], the low refractive index layer of the low refractive index is laminated rather than said antistatic layer and the concentration of the alkyl group in said low refractive index layer provides the reflective antistatic film which is 7 to 30 % of the weight.

[0016]Conductive ultrafine particle powder of said high refractive index layer is In_2O_3 , SnO_2 , or ZnO .

[0017]Remaining stress of a film in a low refractive index layer of said reflective antistatic film is as follows [5 dyn/cm²].

[0018]

[Embodiment of the Invention]By making concentration of the alkyl group in a low refractive index layer into 7 to 30 % of the

weight, the remaining stress of the upper low refractive index layer can decrease, and, thereby, the reflective antistatic film by which the low refractive index layer/high refractive index layer formed on said display were laminated can obtain the reflective antistatic film of high intensity. This is because the alkyl group which has flexibility exists in a film.

[0019] Said formula as a material of the above-mentioned low refractive index layer The silicon alkoxide shown by [1] makes silica a main skeleton, and alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and a butyl group, link it with Si directly. As an alkoxy group shown by R, an ethoxy basis is preferred.

[0020] The amount of terminal hydroxyl groups of the inorganic polymer which exists in that sol solution is adjusted with the above-mentioned alkyl group, and the hydrogen bond between inorganic polymer can weaken this low refractive index layer material. For this reason, it becomes easy to move inorganic polymer at the time of heat treatment, and heat flow rate kinesis is shown. Since that to which the quantity of the terminal hydroxyl groups of inorganic polymer is not adjusted has the strong hydrogen bond between inorganic polymer, it does not show heat flow rate kinesis.

[0021] In order that this low refractive index layer material may show heat flow rate kinesis by 100–200 ** heat treatment, flattening of the unevenness of the surface at the time of a spin coat is carried out, and the surface roughness as a reflective antistatic film decreases.

[0022] It is easy to sink in into a lower layer ultrafine particle layer with heat flow rate kinesis, adhesion of ultrafine particles, such as SnO_2 which has conductivity, and In_2O_3 , improves more, and conductivity improves. Antistatic characteristics will become good by this conductive improvement.

[0023] Since the contraction stress of the film produced in the case of the cure shrinkage of the upper low refractive index layer is eased by heat flow rate kinesis further again, the remaining stress in a film decreases and membranous intensity improves. However, as for the concentration, since the hardness of the film itself will decrease if the concentration of the alkyl group which exists in a film is too high, 7 to 30 % of the weight is preferred.

[0024] Thus, high intensity and a highly efficient reflective antistatic film can be obtained. The display which was excellent in reflective antistatic characteristics can be provided by forming this reflective antistatic film in the display panel face of displays, such as CRT and LCD.

[0025]

[Example]

[Example 1] By the mole ratio, it mixed at a rate of 1:12:45:0.25, and a tetraethoxysilane, water, ethanol, and nitric acid were stirred for 4 hours.

[0026] Subsequently, the silica sol solution which carries out equimolecular amount addition to a tetraethoxysilane, makes trimethylsilyl chloride react to this reaction solution at 50 ** for 2 hours, and contains said silicon alkoxide in it was prepared. This silica sol solution is used for production of the silica membrane of a low refractive index layer.

[0027] The ITO (Indium Tin Oxide) ultrafine particle (mean particle diameter of 50–500A) was distributed in the solution of 5:3:2 (volume ratio) of ethanol, isopropanol, and methyl ethyl ketone, and the dispersion liquid of 1 % of the weight of concentration were prepared. The spin coat of these ITO dispersion liquid was carried out at 160 rpm on the glass substrate (10-cm angle), and 60 ** dried for 5 minutes.

[0028] On this ITO ultrafine particle layer, the spin coat of said silica sol solution was carried out at 160 rpm. This cascade screen was heat-treated for 30 minutes at 160 **.

[0029] The surface reflectance of the above-mentioned cascade screen was 0.8% (570 nm), and surface resistance was $7 \times 10^4 \Omega/\text{cm}$.

[0030] The hardness of the surface of this cascade screen was 300 times or more by the rubber examining method. usually, the silica used — the rubber test result of the film which produced sol (an alkyl group is not included) in the similar way was about 200 times.

[0031] The type section figure of the reflective antistatic film formed on the glass substrate is shown in drawing 1. compared with the surface 5 of elegance, the display flatness is boiled markedly and the surface 4 of this example article is conventionally excellent in it. Surface roughness R_a is $R_a=260\text{A}$ in elegance conventionally to being $R_a=150\text{A}$ in this example article.

[0032] With the same technique as what was produced on the above-mentioned glass substrate, membranes were formed on the silicon wafer (3 inches in diameter), and membranous remaining stress was calculated from the modification cambered amount of the silicon wafer.

[0033] the remaining stress of the film by this example is 5 dyn/cm^2 — the conventional silica — compared with membranous 40 dyn/cm^2 using sol, since the remaining stress in ***** and a film is markedly small, it turns out that membranous intensity is improving. CH concentration of the alkyl group of the result of having conducted ultimate analysis of the upper silica membrane was 11.0%.

[0034] Even if it used the ultrafine particle of SnO_2 and ZnO other than the above ITO, the film which has an antistatic function similarly was obtained.

[0035] [Example 2] Said formula The result of having investigated the kind of alkyl group of the silicon alkoxide shown by [1], and the film strength and film display flatness which the concentration does is shown in Table 1. The used silicon alkoxide produced the silicon ethoxide by which each alkyl group was replaced like Example 1, and formed and measured the reflective antistatic film like Example 1.

[0036] The above-mentioned film strength showed 300 times or more by rubber examination, and showed O and less than 200 times by x. O showed more than $=150\text{A}$, ** showed less than $150\text{A} - 100\text{A}$, and, as for surface display flatness, surface roughness R_a showed less than 100 by x.

[0037] As shown in a table, all of an alkyl group have 7 to 30% of the weight of a desirable range from film strength, and 7 to 10% of the weight of the range is preferred in film display flatness.

[0038]

[Table 1]

アルキル基	CH濃度 (重量%)	膜強度	膜平坦度
-CH ₃	5	×	×
	7	○	○
	10	○	○
	30	○	△
	50	×	△
-C ₂ H ₅	5	×	×
	7	○	○
	10	○	○
	30	○	△
	50	×	△
-C ₃ H ₇	5	×	×
	7	○	○
	10	○	○
	30	○	△
	50	×	△
-C ₄ H ₉	5	×	×
	7	○	○
	10	○	○
	30	○	△
	50	×	△

[0039][Example 3] the silica prepared in Example 1 — sol — the reflective antistatic film was formed in the panel surface of a 17-inch cathode-ray tube (CRT) by the same method as Example 1 using liquid and ITO dispersion liquid.

[0040]Drawing 2 is a type section figure of CRT which has the electron gun 6, the panel glass 7, the antistatic film 8, and the silica membrane 9.

[0041]The panel glass 7 of 17-inch CRT is rotated at 160 rpm, and the spin coat of 100 ml of the ITO dispersion liquid was dropped and carried out on this. Subsequently, it dried for 5 minutes at 60 **.

[0042]On this ITO ultrafine particle layer, 100 ml was dropped, the spin coat of the silica sol solution prepared previously was carried out at 160 rpm, the cascade screen was formed, and this was heat-treated for 30 minutes at 160 **. The surface reflectance of this film was 0.9% (570 nm), and surface resistance was $9 \times 10^4 \Omega/\square$. Membranous intensity and surface smoothness were equivalent to what was produced in Example 1.

[0043]The reflective antistatic film of this invention formed on the CRT panel side does not have change of the reflectance of a membrane surface, either, and the good thing was obtained.

[0044][Example 4] the silica prepared in Example 1 — sol — the reflective antistatic film was formed by the same method as Example 1 on the panel surface of a liquid crystal display (LCD) using liquid and ITO dispersion liquid.

[0045]Drawing 3 is the antireflection film 10, the antistatic film 11, the polarization film 12, the crow board 13, the light filter 14, the organic protective film 15, the transparent conducting film 16, the interlayer insulation film 17, the orienting film 18, and a type section figure of the LCD panel which has the liquid crystal 19. An LCD panel changes the orientation of the liquid crystal 19 by an electric field, and displays by modulating catoptric light or the emitted light from a back light.

[0046]Since the polarization film 12 which becomes a LCD panel from an organic matter was formed, heat treatment temperature was carried out for 30 minutes at 90 **.

[0047]The surface reflectance of this film was 1.1% (570 nm), and surface resistance was $4 \times 10^5 \Omega/\square$. Membranous intensity and surface smoothness were equivalent to what was produced in Example 1.

[0048]The reflective antistatic film of this invention formed on the LCD panel side does not have change of the reflectance of a membrane surface, either, and the good thing was obtained.

[0049]

[Effect of the Invention]According to this invention, high intensity and the reflective antistatic film which was excellent in film surface smoothness can be provided. A highly efficient display can be provided by forming this reflective antistatic film in the display panel surface of CRT and LCD.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a type section figure of the reflective antistatic film formed on the glass substrate.

[Drawing 2]It is a type section figure of the cathode-ray tube of this invention.

[Drawing 3]It is a type section figure of the liquid crystal display of this invention.

[Description of Notations]

1 [— The surface of this example article,] — A glass substrate, 2 — An ITO ultrafine particle, 3 — Silica membrane, 4 5 [— An antistatic film, 9 / — Silica membrane, 10 / — An antireflection film, 12 / — A polarization film, 14 / — A light filter, 15 / — An organic protective film, 16 / — A transparent conducting film, 17 / — An interlayer insulation film, 18 / — An orienting film, 19 / — Liquid crystal.] — The surface of the conventional article, 6 — An electron gun, 7 — Panel glass, 8

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-104402

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
G 0 2 B 1/10		G 0 2 B 1/10	Z
B 3 2 B 7/02	1 0 3	B 3 2 B 7/02	1 0 3
C 0 8 G 77/18		C 0 8 G 77/18	
G 0 2 B 1/11		G 0 2 F 1/1335	
G 0 2 F 1/1335		G 0 9 F 9/00	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平8-258727	(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22) 出願日	平成8年(1996) 9月30日	(72) 発明者	大石 知司 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72) 発明者	嘉本 大五郎 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72) 発明者	石川 敬郎 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(74) 代理人	弁理士 高橋 明夫 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射帯電防止膜およびそれを用いた表示装置

(57) 【要約】

【課題】従来のゾルゲル法よりも膜強度が高く、表面の平坦性の優れた反射帯電防止膜の提供にある。

【解決手段】表示装置の表示パネルフェース面に形成される反射帯電防止膜であって、該反射帯電防止膜が導電性の超微粒子粉末を含み透明な帯電防止層の上に、S i 骨格に低級アルキル基が直結したシリコンアルコキシドを含むシリカゾル溶液から形成され、前記帯電防止層よりも低屈折率の低屈折率層が積層されており、前記低屈折率層中のアルキル基の濃度が7～30重量%である反射帯電防止膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表示装置の表示パネルフェース面に形成される反射帯電防止膜であって、該反射帯電防止膜が導電性の超微粒子粉末を含み透明な帯電防止層の上に、Si骨格に低級アルキル基が直結した式〔1〕

【化1】



(式中、Rはアルコキシ基、nは1～4の整数)で示されるシリコンアルコキシドを含むシリカゾル溶液から形成され、前記帯電防止層よりも低屈折率の低屈折率層が積層されており、前記低屈折率層中のアルキル基の濃度が7～30重量%であることを特徴とする反射帯電防止膜。

【請求項2】 前記高屈折率層の導電性の超微粒子粉末が In_2O_3 、 SnO_2 または ZnO である請求項1に記載の反射帯電防止膜。

【請求項3】 前記反射帯電防止膜の低屈折率層中の膜の残留応力が 5 dyn/cm^2 以下である請求項1に記載の反射帯電防止膜。

【請求項4】 前記反射帯電防止膜の表面粗さが $R_a = 250\text{ \AA}$ 以下である請求項1に記載の反射帯電防止膜。

【請求項5】 出射光または反射光を変調することにより表示を行う表示装置において、前記表示装置の表示パネルフェース面に、導電性の超微粒子粉末を含み透明な帯電防止層の上に、Si骨格に低級アルキル基が直結した式〔1〕

【化2】



(式中、Rはアルコキシ基、nは1～4の整数)で示されるシリコンアルコキシドを含むシリカゾル溶液から形成され、前記帯電防止層よりも低屈折率の低屈折率層が積層されており、前記低屈折率層中のアルキル基の濃度が7～30重量%である反射帯電防止膜を設けたことを特徴とする表示装置。

【請求項6】 前記高屈折率層の導電性の超微粒子粉末が、 In_2O_3 、 SnO_2 または ZnO である請求項5に記載の表示装置。

【請求項7】 前記反射帯電防止膜の低屈折率層中の膜の残留応力が 5 dyn/cm^2 以下である請求項5に記載の表示装置。

【請求項8】 前記反射帯電防止膜の表面粗さが $R_a = 250\text{ \AA}$ 以下である請求項5に記載の表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】陰極線管(CRT)、液晶表示装置(LCD)などの表示装置のフェースプレート表面に形成される反射帯電防止膜およびそれをを用いた表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】CRT、LCD等の表示装置の高性能化に伴い、それらのフェースプレート面上には反射帯電防止膜が形成されるようになってきた。

【0003】これらの反射帯電防止膜の形成方法としては、スパッタ法、真空蒸着法などの手法もあるが、現在コスト的な観点からゾルゲル法などの溶液を使用した塗布法が主流である(特開平6-234552号公報)。

【0004】これは、導電性を有する SnO_2 や In_2O_3 等の超微粒子を分散した溶液を塗布して成膜後、その上にシリカ膜を形成して積層膜とし、次いで、熱処理して膜を硬化する。この膜は、上層が高屈折率、下層が低屈折率の積層膜となるため、光の干渉効果を利用して反射光を減ずることができる。

【0005】また、下層の低屈折率層は導電性の超微粒子を含ませているために、帯電防止の効果を有する。このため、反射防止と帯電防止の二つの効果を有する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ゾルゲル法で作製した上記積層膜は、上層に形成されるシリカ膜と下層の導電性膜により、反射防止機能と帯電防止機能が発現する。

【0007】この反射帯電防止機能が発現する機構としては、上層にスピコートされたシリカゾル溶液が下層の超微粒子層中へしみ込み、膜の硬化過程で超微粒子同士の接着により導電パスが形成されて帯電防止機能が発現し、CRTガラスへの超微粒子層の密着を高め、下層よりも低屈折率のシリカ層が、高屈折率の下層と相俟って光の干渉効果が生じ、反射防止機能が発現する。

【0008】しかし、これはシリカゾルの収縮硬化作用を利用しているために、次のような問題がある。

【0009】上層のシリカ膜の硬化収縮により膜中に残留応力が発生し、膜の強度が低下することである。また、硬化収縮時に、下層の超微粒子層の形状を反映して上層のシリカ層の表面に微小な凹凸が形状されることである。即ち、下層の超微粒子が、粒子径が数十から数百Åの分布を有するため、形成される超微粒子層の平坦性は不均一となる。この下層の不均一な形状が上層に形成されるシリカ層に反映されて表面に微小な凹凸が生ずるために、反射防止膜としての性能が均一なものとならなかった。また、膜強度も残留応力のために弱いものであった。

【0010】本発明の目的は、上記の課題を解決するためになされたもので、膜強度が高く、反射帯電防止性能の優れた反射帯電防止膜を提供することにある。

【0011】本発明の他の目的は、上記反射帯電防止膜を設けた表示装置を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成する本発明の要旨は下記のとおりである。

【0013】(1) 表示装置の表示パネルフェース面に形成される反射帯電防止膜であって、該反射帯電防止

膜が導電性の超微粒子粉末を含み透明な帯電防止層の上に、Si 骨格に低級アルキル基が直結した式〔1〕

【0014】

【化3】



(式中、Rはアルコキシ基、nは1～4の整数)で示されるシリコンアルコキシドを含むシリカゾル溶液から形成され、前記帯電防止層よりも低屈折率の低屈折率層が積層されており、前記低屈折率層中のアルキル基の濃度が7～30重量%であることを特徴とする反射帯電防止膜。

【0015】(2) 出射光または反射光を変調することにより表示を行う表示装置において、前記表示装置の表示パネルフェース面に、導電性の超微粒子粉末を含み透明な帯電防止層の上に、Si 骨格に低級アルキル基が直結した前記式〔1〕で示されるシリコンアルコキシドを含むシリカゾル溶液から形成され、前記帯電防止層よりも低屈折率の低屈折率層が積層されており、前記低屈折率層中のアルキル基の濃度が7～30重量%である反射帯電防止膜を設けたことを特徴とする表示装置。

【0016】前記高屈折率層の導電性の超微粒子粉末が、 SnO_2 、 SnO または ZnO である。

【0017】前記反射帯電防止膜の低屈折率層中の膜の残留応力が 5 dyn/cm^2 以下のものである。

【0018】

【発明の実施の形態】前記表示装置上に形成される低屈折率層／高屈折率層が積層された反射帯電防止膜は、低屈折率層中のアルキル基の濃度を7～30重量%とすることにより、上層の低屈折率層の残留応力が減少し、これにより高強度の反射帯電防止膜を得ることができる。これは、可撓性を有するアルキル基が膜中に存在するためである。

【0019】上記の低屈折率層の材料としての前記式

〔1〕で示されるシリコンアルコキシドは、シリカを主骨格としメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基がSiに直結したものである。なお、Rで示されるアルコキシ基としてはエトキシ基が好ましい。

【0020】この低屈折率層材料は、そのゾル溶液中に存在する無機ポリマの末端水酸基量が、上記のアルキル基によって調整され、無機ポリマ間の水素結合が弱められる。このため熱処理時に無機ポリマ同士が動き易くなり熱流動性を示す。無機ポリマの末端水酸基の量が調整されていないものは、無機ポリマ間の水素結合が強いため熱流動性を示さない。

【0021】この低屈折率層材料は $100 \sim 200^\circ\text{C}$ の熱処理により熱流動性を示すため、スピンコート時の表面の凹凸が平坦化され、反射帯電防止膜としての表面粗さが減少する。

【0022】また、熱流動性により下層の超微粒子層中にしみ込み易く、導電性を有する SnO_2 や SnO 等

の超微粒子同士の接着がより向上し導電性が向上する。この導電性向上により帯電防止特性が良好なものとなる。

【0023】さらにまた、上層の低屈折率層の硬化収縮の際に生じる膜の収縮応力が熱流動性により緩和されるため、膜中の残留応力が減少して膜の強度が向上する。しかし、膜中に存在するアルキル基の濃度が高過ぎると、膜自体の硬度が減少するので、その濃度は7～30重量%が好ましい。

【0024】このようにして、高強度、かつ、高性能の反射帯電防止膜を得ることができる。また、この反射帯電防止膜をCRT、LCD等の表示装置の表示パネルフェース面に形成することにより、反射帯電防止特性の優れた表示装置を提供することができる。

【0025】

【実施例】

【実施例 1】テトラエトキシシラン、水、エタノール、硝酸を、モル比で1:12:45:0.25の割合で混合し、4時間攪拌した。

【0026】次いで、この反応溶液にトリメチルシリルクロライドをテトラエトキシシランに対して等モル量添加し、 50°C で2時間反応させて前記シリコンアルコキシドを含むシリカゾル溶液を調製した。このシリカゾル溶液は、低屈折率層のシリカ膜の作製に使用する。

【0027】ITO (Indium Tin Oxide) 超微粒子 (平均粒径 $50 \sim 500 \text{ \AA}$) をエタノール、イソプロパノール、メチルエチルケトンの5:3:2 (容積比) の溶液に分散し、濃度1重量%の分散液を調製した。このITO分散液をガラス基板上 (10 cm 角) に 1600 rpm でスピンコートし、 60°C 、5分間乾燥した。

【0028】このITO超微粒子層上に、前記シリカゾル溶液を 1600 rpm でスピンコートした。この積層膜を 160°C で30分間熱処理した。

【0029】上記積層膜の表面反射率は0.8% (570 nm)、表面抵抗は $7 \times 10^4 \Omega/\square$ であった。

【0030】また、この積層膜の表面の硬さは、消しゴム試験法で300回以上であった。通常、用いられているシリカゾル (アルキル基を含まない) を同様な方法で作製した膜の消しゴム試験結果は、約200回であった。

【0031】なお、図1にガラス基板上に形成された反射帯電防止膜の模式断面図を示す。本実施例品の表面4は、従来品の表面5に比べてその平坦度は格段に優れている。表面粗さRaは、本実施例品では $Ra = 150 \text{ \AA}$ であるのに対し、従来品では $Ra = 260 \text{ \AA}$ である。

【0032】上記のガラス基板上に作製したものと同様な手法により、シリコンウエハ (直径3インチ) 上に成膜して、シリコンウエハの変形反り量から膜の残留応力を求めた。

【0033】本実施例による膜の残留応力は 5 dyn/cm^2

cm^2 であり、従来のシリカゾルを用いた膜の 40 dyn/cm^2 と比べ、格段に小さく、膜中の残留応力が小さいことから膜の強度が向上していることが分かる。なお、上層のシリカ膜の元素分析を行なった結果は、アルキル基のCH濃度が11.0%であった。

【0034】上記ITOの他に SnO_2 、 ZnO の超微粒子を用いても、同様に帯電防止機能のある膜が得られた。

【0035】〔実施例 2〕前記式〔1〕で示されるシリコンアルコキシドのアルキル基の種類と、その濃度が及ぼす膜強度並びに膜平坦度を調べた結果を表1に示す。なお、使用したシリコンアルコキシドは、それぞれのアルキル基が置換されたシリコンエトキシドを実施例1と同様にして作製し、実施例1と同様にして反射帯電防止膜を形成し、測定した。

【0036】上記の膜強度は消しゴム試験で300回以上を○、200回未満を×で示した。また、表面平坦度は、表面粗さRaが 150 \AA 以上を○、 150 \AA 未満 $\sim 100 \text{ \AA}$ を△、100未満を×で示した。

【0037】表から分かるように、アルキル基のいずれも7～30重量%の範囲が膜強度の上から望ましく、膜平坦度では7～10重量%の範囲が好ましい。

【0038】

【表1】

表 1

アルキル基	CH濃度 (重量%)	膜強度	膜平坦度
-CH ₃	5	×	×
	7	○	○
	10	○	○
	30	○	△
	50	×	△
-C ₂ H ₅	5	×	×
	7	○	○
	10	○	○
	30	○	△
	50	×	△
-C ₃ H ₇	5	×	×
	7	○	○
	10	○	○
	30	○	△
	50	×	△
-C ₄ H ₉	5	×	×
	7	○	○
	10	○	○
	30	○	△
	50	×	△

【0039】〔実施例 3〕実施例1で調製したシリカゾル液およびITO分散液を用いて、17インチ陰極線管(CRT)のパネル面に、実施例1と同様な方法により反射帯電防止膜を形成した。

【0040】図2は、電子銃6、パネルガラス7、帯電防止膜8、シリカ膜9を有するCRTの模式断面図である。

【0041】17インチCRTのパネルガラス7を160rpmで回転しておき、この上にITO分散液100mlを滴下してスピコートした。次いで、60℃で5分間乾燥した。

【0042】このITO超微粒子層の上に、先に調製したシリカゾル溶液を100mlを滴下し、160rpmでスピコートし積層膜を形成し、これを160℃で30分間熱処理した。この膜の表面反射率は0.9% (570nm)、表面抵抗は $9 \times 10^4 \Omega/\square$ であった。また、膜の強度、平坦性は実施例1で作製したものと同等であった。

【0043】CRTパネル面上に形成した本発明の反射帯電防止膜は、膜表面の反射率の変動もなく良好なものが得られた。

【0044】〔実施例 4〕実施例1で調製したシリカゾル液およびITO分散液を用いて、液晶表示装置(LCD)のパネル面上に、実施例1と同様な方法により反射帯電防止膜を形成した。

【0045】図3は、反射防止膜10、帯電防止膜11、偏光膜12、ガラス基板13、カラーフィルタ14、有機保護膜15、透明導電膜16、層間絶縁膜17、配向膜18、および、液晶19を有するLCDパネルの模式断面図である。LCDパネルは液晶19の配向を電界で変化させ、反射光またはバックライトからの出射光を変調させて表示を行うものである。

【0046】LCDパネルには有機物からなる偏光膜12が形成されているため、熱処理温度は90℃で30分間とした。

【0047】この膜の表面反射率は1.1% (570nm)、表面抵抗は $4 \times 10^5 \Omega/\square$ であった。また、膜の強度、平坦性は実施例1で作製したものと同等であった。

【0048】LCDパネル面上に形成した本発明の反射帯電防止膜は、膜表面の反射率の変動もなく良好なものが得られた。

【0049】

【発明の効果】本発明によれば、高強度、かつ、膜平坦性の優れた反射帯電防止膜を提供することができる。また、この反射帯電防止膜をCRT、LCDの表示パネル面に形成することにより、高性能な表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ガラス基板上に形成された反射帯電防止膜の模式断面図である。

【図2】本発明の陰極線管の模式断面図である。

【図3】本発明の液晶表示装置の模式断面図である。

【符号の説明】

7

8

1…ガラス基板、2…ITO超微粒子、3…シリカ膜、
4…本実施例品の表面、5…従来品の表面、6…電子
銃、7…パネルガラス、8…帯電防止膜、9…シリカ

* 膜、10…反射防止膜、12…偏光膜、14…カラーフ
ィルタ、15…有機保護膜、16…透明導電膜、17…
* 層間絶縁膜、18…配向膜、19…液晶。

【図1】

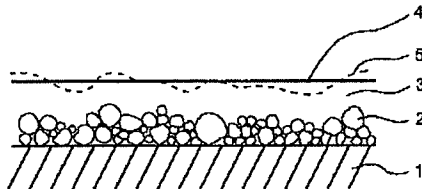
【図2】

【図3】

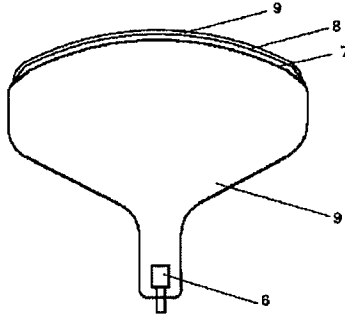
図 1

図 2

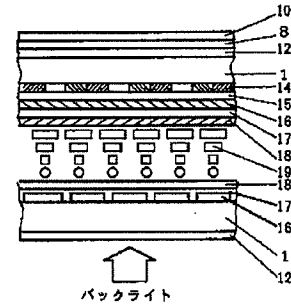
図 3



1…ガラス基板 2…ITO超微粒子 3…シリカ膜
4…本実施例品の表面 5…従来品の表面



6…電子銃 7…パネルガラス
8…帯電防止膜 9…シリカ膜



1…ガラス基板 10…反射防止膜 12…偏光膜
14…カラーフィルタ(R, G, B) 15…有機保護膜
16…透明導電膜 17…層間絶縁膜 18…配向膜
19…液晶

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 9 F 9/00

H 0 1 J 29/88

H 0 1 J 29/88

G 0 2 B 1/10

A

(72)発明者 高橋 研

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 西沢 昌紘

千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立
製作所電子デバイス事業部内

(72)発明者 内山 則和

千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立
製作所電子デバイス事業部内

(72)発明者 東條 利雄

千葉県茂原市早野3681番地 日立デバイス
エンジニアリング株式会社内